

Haftfester Verbund und Verfahren zur Herstellung

Die Erfindung betrifft einen haftfesten Verbund eines Substratmaterials, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisen, mit einem anderen Material und ein Verfahren zur Herstellung eines entsprechenden haftfesten Verbundes. Insbesondere betrifft die Erfindung ein haftfest metallisiertes Fluorpolymer, wie Polytetrafluorethylen (PTFE), als Basismaterial (Substratmaterial) für Leiterplatten mit einer sehr hohen Strukturdichte (Fein- und Feinstleiterplatten) für den Einsatz im GHz-Bereich und ein Verfahren zur haftfesten Metallisierung eines entsprechenden Fluorpolymers.

Der haftfeste Verbund zweier unterschiedlicher Materialien, wie beispielsweise eines Substratmaterials mit einem anderen Material, ist eine unabdingbare Voraussetzung für eine Vielzahl technischer Anwendungen entsprechender Verbundmaterialien. So bildet die haftfeste Metallisierung von Oberflächen eines Polymermaterials mit extrem guten dielektrischen Eigenschaften (kleine Dielektrizitätskonstante ϵ_{rel} und geringe dielektrische Verluste $\tan \delta$) eine wesentliche Grundlage für die Herstellung hochwertiger Leiterplatten mit einer sehr hohen Strukturdichte für Arbeitsfrequenzen oberhalb einem GHz. Zur Minimierung von elektrischen Verlusten, insbesondere bei Leiterplatten im Feinstleiterbereich, ist es dabei erforderlich, die Oberflächen der metallischen Leiterzüge möglichst glatt zu gestalten. Dies bedeutet, dass der haftfeste Verbund zwischen dem Fluorpolymer als Substratmaterial und dem metallischen Leiterzug ohne starkes Aufrauen des Substratmaterials realisiert werden muss. Analoge Anforderungen stehen für Materialien zur Herstellung verlustarmer elektrischer Kondensatoren.

In der GB 816641 wird eine Methode zur Metallisierung einer PTFE-Oberfläche beschrieben, bei der die PTFE-Oberfläche zunächst mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium behandelt wird und danach aus einer Lösung eines Nickel-Salzes und eines Natriumhypophosphites eine Nickelschicht auf die PTFE-Oberfläche aufgetragen wird. Die Nickelschicht bildet die Grundlage für den Auftrag einer weiteren Metallschicht. Auch in der DE 198 17 388 A1 wird eine Lösung beschrieben, bei welcher die glatte Oberfläche eines Fluorpolymers zunächst mit einem Glimmentladungsverfahren, einem Verfahren, das in einem Arbeitsdruckbereich von 10 Pa (10^{-1} mbar) bis 1500 Pa (15 mbar) durchgeführt wird, gereinigt und angeätzt wird. Die Vorbehandlungsbedingungen werden dabei so eingestellt, dass eine möglichst glatte Substratoberfläche entsteht. Für diesen Typ Glimmentladung hat sich herausgestellt, dass sich mit einer Sauerstoff/Tetrafluormethan-Mischung nach dem Anätzprozess eine sehr glatte Oberfläche ausbildet. Auf diese aktivierte Oberfläche wird eine erste Nickel enthaltende

Metallschicht durch Zersetzen flüchtiger Nickelverbindungen aufgebracht und nachfolgend auf die Nickelschicht eine zweite Metallschicht aus einem Metallisierungsbad abgeschieden. Ein so erzeugter Polymer/Metall-Verbund weist nach Aussage des Anmelders überraschenderweise eine hervorragende Haftfestigkeit auf. Nachteilig bei beiden Lösungen ist, dass grundsätzlich zunächst eine Nickelschicht auf die Oberfläche des Fluorpolymers aufgebracht werden muss. Außerdem ist die Haftfestigkeit des geschaffenen Verbundes für viele technische Anwendungen nicht ausreichend.

Eine ähnliche Vorgehensweise ist der DE 101 63 437 A1 zu entnehmen. Allerdings findet hierbei der Reinigungs- und Anätzprozess in der Vakuumkammer bei einem Arbeitsdruck von 0,6 Pa ($6 \cdot 10^{-3}$ mbar) statt. Ebenfalls bei 0,6 Pa erfolgt dann eine Beschichtung der Oberfläche mit Kohlenstoff, wobei diese Beschichtung mit einer HF-Kathodenzerstäubung durchgeführt wird. Der so erzeugte Sandwich-Aufbau wird anschließend in mehreren Bearbeitungsschritten weiterbearbeitet und abschließend mit Metall verklebt. Es wird in der DE 101 63 437 A1 darauf verwiesen, dass ein auf diese Art und Weise erzeugter Klebeverbund nicht gelöst werden konnte. Es verbleibt allerdings der Nachteil, dass zunächst ein zusätzlicher Stoff aufgetragen werden muss. Die in der Anmeldung behauptete hohe Haftfestigkeit konnte im Übrigen nicht generell bestätigt werden.

Auch in der US 6 342 307 B1 wird ein Verfahren zur Erzeugung eines haftfesten Verbundes einer Metallschicht mit einer Polymeroberfläche beschrieben. Dieses Verfahren umfasst folgende wesentliche Verfahrensschritte:

1. Auf die Oberfläche des Polymers wird derart Metall aufgetragen, dass sich keine geschlossene Metallschicht ausbildet, sondern Ablagerungen in Form von Metallpartikeln mit Abmaßen im Bereich von 5 bis 20 nm entstehen. Die Prozessbedingungen werden dabei so gewählt, dass keine Beeinflussung der Polymeroberfläche stattfindet (Temperatur unterhalb der Glastemperatur).
2. Die Polymeroberfläche wird dann bis oberhalb der Glastemperatur erwärmt und die Partikel so in die Oberflächenschicht des Polymers eingearbeitet, dass sie mindestens bis zur Hälfte, aber nicht vollständig in das Polymer eingebettet sind. Nach dem Abkühlen sind die noch aus der Polymeroberfläche herausragenden Partikel fest in dieser Oberfläche verankert.
3. Abschließend wird auf die so vorbereitete Oberfläche erneut Metall abgeschieden, wobei der Prozess so geführt wird, dass sich eine geschlossene Metallschicht herausbildet. Dabei verbindet sich das neu hinzukommende Metall mit den aus der Oberfläche des Polymers herausragenden Metallpartikeln. Es entsteht eine durch die in das Polymer eingebetteten Partikelteile fest auf der Polymeroberfläche verankerte Metallschicht.

Bei allen Verfahrensschritten wird darauf geachtet, dass das Metall ohne chemische Veränderung abgescheiden wird. Insbesondere wird Wert darauf gelegt, dass das Metall

nicht oxidiert. Nach dem in der US 6 342 307 B1 beschriebenen Verfahren wird zur Unterstützung der Adhäsionskräfte eine formschlüssige Verbindung zwischen Metall und Polymer erzeugt. Nachteilig ist die Infolge der Einbettung von Metallpartikeln in das Polymer hohe Strukturierung der dem Polymer zugewandten Seite der Metallschicht.

- 5 Ferner ist bekannt, dass für eine dauerhafte Lackbeschichtung von aus Polymeren gefertigten Stoßstangen diese vor dem Lackieren einem Luftplasma ausgesetzt werden, um durch die vergrößerte Oberflächenenergie des Kunststoffs eine besonders dauerhafte Beschichtung zu erzielen (Herold, Dr. Martin, Modifikation von Festkörperoberflächen und ihre Charakterisierung durch Ellipsometrie, Dissertation Universität Tübingen, 2001).
- 10 Zur Schaffung eines haftfesten Verbundes ist die beschrieben Lösung aber nur bedingt geeignet.

Der Erfindung liegt das Problem eines haftfesten Verbundes zwischen einem Substratmaterial, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisen, mit einem anderen Material zugrunde sowie die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung eines entsprechenden haftfesten Verbundes, wobei die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden sollen.

- 20 Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch einen Verbund, der die Merkmale des ersten Patentanspruches aufweist, sowie ein Verfahren, dass die Merkmale des 5. Patentanspruches aufweist, gelöst. Die Patentansprüche 2 bis 4 beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Verbundes und die Patentansprüche 6 bis 9 vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens zur Herstellung des haftfesten Verbundes.
- 25 Es wurde gefunden, dass ein Verbund zwischen einem Substratmaterial, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie, wie beispielsweise Fluorpolymere, aufweisen, und einem anderen Material, wie beispielsweise einem Metall, dann von besonderer Festigkeit ist, wenn das Substratmaterial nanostrukturiert in das andere Material übergeht, wobei
- 30 dieser Übergang durch Nanokomposite, die sich aus dem Substratmaterial und dem anderen Material zusammensetzen, erfolgt, und die Materialanteile der Nanokomposite vom Substratmaterial in Richtung des anderen Materials ausgehend von überwiegend Substratmaterial zu überwiegend dem anderen Material übergehen. Das Substratmaterial geht damit innerhalb eines nanostrukturierten Übergangsbereiches in das andere
- 35 Material über. Dabei versteht man unter Nanostrukturierung Strukturen im Nanometerbereich, d.h. die Existenz von Strukturelementen, deren Abmaße wie Länge, Breite, Höhe, Durchmesser im Nanometerbereich liegen, und bei denen die Anzahl der ein Strukturelement bildenden Atome und/oder Moleküle kleiner als in Mikrostrukturen ist.

Ein derartiger nanostrukturierter Übergangsbereich bildet ein physikalisches Wechselwirkungssystem. Die Strukturelemente dieses nanostrukturierten Übergangsbereiches sind größtenteils Nanokomposite, wobei ein Nanokomposit dadurch entsteht, dass in das Substratmaterial andere Elemente oder Verbindungen eingeschlossen sind. In einem

5 Nanokomposit durchdringen sich Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften im Bereich weniger Nanometer. Der Anteil beider Materialien ist innerhalb eines Strukturelementes Nanokomposit weitgehend gleich, er verändert sich aber innerhalb des von den Strukturelementen (Nanokompositen) gebildeten Übergangsbereiches vom Substratmaterial in Richtung des anderen Materials, indem in der Nähe des Substratma-

10 teriales Nanokomposite aus überwiegend Substratmaterial vorhanden sind, an die Nanokomposite mit einem zunehmend größeren Anteil des anderen Materials angelagert sind, bis schließlich in der Nähe des anderen Materials Nanokomposite aus überwiegend dem anderen Material auftreten. Der Übergangsbereich, innerhalb dessen das Substratmaterial nanostrukturiert in das andere Material übergeht, erstreckt sich dabei

15 über eine Schichtdicke von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern (20 nm bis 20 µm). Er kann je nach Beschaffenheit und Oberflächenstruktur der Ausgangsoberfläche des Substratmaterials weitgehend eben, aber auch stark gewellt verlaufen, wobei sich die Welligkeit des Übergangsbereiches innerhalb der angegebenen Schichtdicke, d.h. wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern bewegt.

20 Der Verbund weist eine besonders hohe Festigkeit auf, wenn die Nanokomposite Metallanteile und/oder Metallverbindungen, insbesondere Metallpolymere, aufweisen. Die Haftfestigkeit eines erfindungsgemäßen Verbundes aus einem Substratmaterial und einem anderen Material, das kein Metall ist, kann also dadurch erhöht werden, dass innerhalb des nanostrukturierten, Nanokomposite aufweisenden Übergangsberei-

25 ches Nanokomposite angeordnet sind, die zusätzlich zu den Substratmaterialanteilen und den Anteilen des anderen Materials Metallanteile und/oder Anteile von Metallverbindungen, insbesondere Metallpolymere, enthalten.

Durch die Anordnung von diamantähnlichen Komponenten, wie α -C:H, enthaltenden Nanokompositen innerhalb des Übergangsbereiches werden die plastischen Eigen-
30 schaften des Übergangsbereiches wesentlich verbessert. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn dass Substratmaterial dauerelastisch ist, beispielweise zur Schaf-
fung eines flexiblen Leitungsträgers.

Ein für viele Anwendungsfälle günstiger Zusatzeffekt des erfindungsgemäßen Verbundes besteht darin, dass der nanostrukturierte, Nanokomposite aufweisende Übergangsbe-
35 reich eine hydrophobe Versiegelung der Oberfläche des Substratmaterials bewirkt.

Ein erfindungsgemäßer haftfester Verbund zwischen einem Substratmaterial, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit

geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisen, und einem anderen Material wird erfundungsgemäß hergestellt, indem eine nanozerklüftete Oberfläche und der entsprechende nanozerklüftete oberflächennahe Festkörperbereich des Substratmaterials aktiviert, d.h. physikalisch und/oder chemisch angeregt wird, und innerhalb des energetisch ange-

- 5 regten Zustandes der nanozerklüfteten Oberfläche bzw. des nanozerklüfteten oberflächennahen Festkörperbereiches ein partikelweiser Auftrag des anderen Materials erfolgt, bis ein vollständiger Überzug der Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisenden Oberfläche des Substratmaterials mit dem anderen Material hergestellt ist, wobei zweckmäßigerweise die Anzahl der je Zeiteinheit aufzutragenden Partikel des anderen Materials im Verlaufe des Verfahrens kontinuierlich oder strufenweise erhöht wird. Die so erzeugte Schicht des anderen Materials kann im Weiteren mittels bekannter Verfahren (z.B. nasschemisch und/oder elektrolytisch) bis zur gewünschten Schichtdicke aufgebaut werden.
- 10 Die Anregung der nanozerklüfteten Oberfläche und des nanozerklüfteten oberflächennahen Festkörperbereiches erfolgt mittels Ionen- und/oder Ionenstrahl- und/oder Plasma- und/oder Elektronenstrahl- und/oder Laserverfahren. Der partikelweise Auftrag des anderen Materials kann durch PVD- und/oder CVD-Verfahren und/oder Kathodenzerstäubung erfolgen. Dabei sind sowohl in Bezug auf das oder die angewendete/n Anregungsverfahren als auch in Bezug auf das oder die angewendete/n Auftragsverfahren

- 15 beliebige Kombinationen denkbar. Zu beachten ist jedoch, dass einige Verfahren zu ihrer Realisierung verschiedener technischer Einrichtungen bedürfen und daher ggf. nicht gleichzeitig lokal realisiert werden können.
- 20 Die Verfahren müssen hinsichtlich ihrer physikalischen Wirkung in unmittelbarer Abfolge oder alternierend zur Anwendung kommen, so dass die Verfahrensschritte Anregung und Partikelauftrag quasi als einheitlicher Gesamtprozess auf die nanozerklüftete Oberfläche und den nanozerklüfteten oberflächennahen Festkörperbereich einwirken. Es kann dazu zweckmäßig sein, die Verfahren in unmittelbarer zeitlicher Abfolge zur Anwendung zu bringen. Dies ist aber nicht zwingend erforderlich. Wichtig ist, dass die Wirkung des einen Verfahrens (des Anregungsverfahrens) noch anhält, wenn das andere

- 25 Verfahren (das Auftragsverfahren) zur Anwendung gebracht wird. Hierin liegt die entscheidende Voraussetzung dafür, dass der nanostrukturierte, Nanokomposite aufweisende Übergangsbereich zwischen dem Substratmaterial und dem anderen Material ausgebildet wird. Es ist für die Haftfestigkeit des Verbundes auch von besonderer Bedeutung, dass der quasi Gesamtprozess bis zur Ausbildung eines vollständigen 30 Überzuges der Oberfläche des Substratmaterials mit dem anderen Material kommt, weil nur dann eine ausreichende Ausbildung der Nanokomposite aus Anteilen des Substratmaterials und des anderen Materials und ggf. eines zusätzlichen Anteiles Metall oder einer Metallverbindung, insbesondere eines Metallpolymers, erfolgt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Nanozerklüftung der Oberfläche und des oberflächennahen Festkörperbereiches des Substratmaterials. Es ist davon auszugehen, dass in der Natur „ideal“ glatte Oberflächen nicht existieren, jede Oberfläche also eine gewisse Rauigkeit aufweist. Für die Erfindung insbesondere die Anwendung der Erfindung zur Fertigung eines im GHz-Bereich anwendbaren Leiterplattenmaterials, ist es aber wichtig, einen haftfesten Verbund zu schaffen, ohne dass die einander zugewandten Flächen der verbundenen Materialien eine große Rauigkeitstiefe aufweisen. Zur Realisierung eines solchen haftfesten Verbundes ist es notwendig, die Oberfläche des Substratmaterials so zu strukturieren, dass ein nanostrukturierter Übergangsbereich mit Nanokompositen ausgebildet wird. Dies wird durch eine Nanozerklüftung der Oberfläche und des oberflächennahen Festkörperbereiches erreicht. Diese Nanozerklüftung ist mit einer fraktalen Strukturierung vergleichbar und weist geometrische Strukturelemente im Nanometerbereich (einige 100 Nanometer bis wenige Mikrometer), sogenannte Nanoklippen, auf. Sie zeichnet sich einerseits durch eine geringe mikroskopische Rauigkeitstiefe aus, weist aber andererseits ein großes Verhältnis Oberfläche zu geometrischer Grundfläche auf. Die Nanozerklüftung der Oberfläche führt zu der physikalischen Tatsache, dass nahezu an jedem Ort der Oberfläche unterschiedliche mechanische, chemische, polare usw. und damit oberflächenenergetische Bedingungen vorhanden sind. Dies ist letztlich die Voraussetzung dafür, dass ein nanostrukturierter, Nanokomposite enthaltender Übergangsbereich ausgebildet wird. Zur Ausbildung einer entsprechenden Nanozerklüftung der Oberfläche und des oberflächennahen Festkörperbereiches der Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisenden Substratmaterials sind z.B. die Ionenspurtechnologie und/oder nasschemische Verfahren bekannt.

Anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung und ihre vorteilhaften Wirkungen weiter erläutert werden. Die zugehörigen Zeichnungen zeigen in Figur 1 einen Querschnitt durch eine nanozerklüftete Oberflächenschicht, in Figur 2 einen Ausschnitt der nanozerklüfteten Oberflächenschicht mit Nanoklippen, in Figur 3 einen Querschnitt durch einen PTFE-Kupferverbund mit einem Nanokomposite aufweisenden Übergangsbereich und in Figur 4 einen Ausschnitt des PTFE-Kupferverbundes mit deutlich dargestellten Nanokompositen im Übergangsbereich.

Beispiel I

Haftfester Verbund zwischen einem Glasgewebe-PTFE-Komposit und Kupfer

Ein Folienmaterial 1, bestehend aus einem Glasgewebe-PTFE-Komposit mit einer mindestens 20 µm dicken PTFE-Oberflächenschicht, wird in einer Vakuumkammer periodisch an einer Ionenquelle vorbeigeführt und dabei mit einem gerichteten Ionenstrahl bearbeitet. Die Ionen werden mit einer Spannung von 5 keV beschleunigt. Der Abstand zwischen der Ionenquelle und der Folienoberfläche beträgt ca. 10 cm. Als Prozessgas wird Argon bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-4}$ mbar verwendet. Die Bestrahlungsdichte 5 beträgt 1 mA/cm². Der Prozess wird so lange durchgeführt, bis eine effektive Expositionszeit der gesamten Folienoberfläche von ca. einer Minute erreicht ist. Die PTFE-Oberflächenschicht weist danach über einen Bereich von 2 bis 6 µm Dicke eine Nanozerklüftung 2 mit Nanoklippen 3 auf, wie in Figur 1 bzw. in Figur 2 schematisch dargestellt. Die PTFE-Oberflächenschicht ist infolge des Ionenbeschusses aktiviert, d.h. die 10 Polymermoleküle sind physikalisch und/oder chemisch angeregt. Ohne zeitlichen Verzug erfolgt danach eine weiterführende Bearbeitung des angeregten nanozerklüfteten Bereiches der PTFE-Oberflächenschicht derart, dass mittels eines Magnetrons 15 Kupferpartikel auf die nanozerklüftete PTFE-Oberfläche aufgetragen werden und alternierend dazu ein weiterer Ionenbeschuss des nanozerklüfteten Bereiches 2 der PTFE-Oberflächenschicht erfolgt. Das Auftragen der Kupferpartikel mittels Kathodenerstäubungsprozess und der weitere Ionenbeschuss erfolgen alternierend im zeitlichen Rhythmus von ca. 3 s, wobei schrittweise die Partikelanzahl, d.h. die Auftragsrate erhöht wird. Beide Verfahren wirken damit quasi als einheitlicher Gesamtprozess. Nach ca. 20 s 20 effektiver Zeit (bezogen auf jedes Flächenelement der PTFE-Oberflächenschicht) in alternierender Bearbeitung von Kupferpartikelauftrag auf die nanozerklüftete PTFE-Oberfläche und Ionenbeschuss hat sich eine geschlossene Kupferschicht 4 ausgebildet, die im Folgenden im Magnetron mittels Kathodenerstäubung bis zu einer Schichtdicke 25 zwischen 0,3 und 1,0 µm ausgebaut wird.

Zwischen der PTFE-Oberflächenschicht des Glasgewebe-PTFE-Komposit 1 und der 30 aufgetragenen Kupferschicht 4 ist ein Nanokomposite 5 aus PTFE und Kupfer aufweisender Übergangsbereich 6 entstanden, innerhalb dessen das PTFE schrittweise in das Kupfer übergeht, d.h. die aus PTFE und Kupfer bestehenden Nanokomposite 5 weisen von der PTFE-Schicht 1 ausgehend einen zunehmend höheren Anteil an Kupfer auf, bis sie letztlich in die metallische Kupferschicht 4 übergehen. Die Figur 3 und 4 veranschaulichen diesen Übergangsbereich 6, wobei die Dichte der Schraffurlinien der in Figur 4 deutlich dargestellten Nanokomposite tendenziell den Anteil des jeweiligen anderen Materials im Nanokomposit 5 veranschaulichen.

Der zwischen dem Glasgewebe-PTFE-Komposit 1 mit einer PTFE-Oberflächenschicht

und dem Kupfer 4 erzeugte Verbund in Form eines Nanokomposite 5 aus PTFE und Kupfer aufweisenden Übergangsbereiches 6 mit vom PTFE in Richtung Kupfer zunehmenden Kupferanteil der Nanokomposite 5 besitzt eine Haftfestigkeit von > 1,6 N/mm. Die dem PTFE 1 zugewandte Seite der aufgetragenen Kupferschicht 4 besitzt eine effektive Rauigkeit von 1 bis 2 µm. Die haftfest mit dem PTFE 1 verbundene Kupferschicht 4 kann nachfolgend galvanisch oder chemisch bis zu einer gewünschten Schichtdicke beispielsweise zwischen 3 und 70 µm aufgebaut werden.

Beispiel 2

- 10 Haftfester Verbund zwischen Polyethylentheraphthalat (PET) und Aluminiumoxid (Die Figuren 1 bis 4 veranschaulichen dieses Beispiel in analoger Weise.)

Eine Polyethylentheraphthalatfolie (PET) 1, deren Oberfläche bereits in einem vorangegangenen Bearbeitungsschritt mittels Ionenspurtechnologie bearbeitet wurde und die 15 eine, wie in den Figuren 1 und 2 gezeigte, nanozerklüftete Oberflächenstruktur 2 mit Nanoklippen 3 aufweist, wird in einer Vakuumkammer an einem Ionenstrahl aus einer Ionenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-4}$ mbar vorbeigeführt und so aktiviert. Die Aktivierung erfolgt innerhalb einer effektiven Bearbeitungszeit von ca. 20 s. Unmittelbar folgend werden mittels eines Magnetrans auf die aktivierte eine nanozerklüftete Oberflächenstruktur 2 mit Nanoklippen 3 aufweisende Folienoberfläche unter Sauerstoff Aluminiumpartikel aufgetragen, die infolge des Sauerstoffes während des Auftrages überwiegend zu Aluminiumoxidpartikeln oxidieren. Alternierend zu diesem Kathodenzerstäubungsprozess wird die PET-Folie 1 erneut an der Ionenquelle vorbeigeführt. Kathodenzerstäubungsprozess und Ionenbeschuss erfolgen so alternierend, d.h. im zeitlichen Wechsel von je ca. 3 s, dass sich die Wirkungen beider Prozesse zu einem quasi Gesamtprozess überlagern. Nach etwa 20 s effektiver Bearbeitungszeit von alternierendem Kathodenzerstäubungsprozess und Ionenbeschuss ist ein Nanokomposite 5 aus PET, Aluminium und Aluminiumoxid 4 aufweisender Übergangsbereich 6 vom PET-Grundkörper 1 zum Aluminiumoxid 4 entstanden, innerhalb dessen Nanokomposite 5 von der dem PET-Grundkörper 1 zugewandten Seite des Übergangsbereiches 6 mit hohem Anteil an PET zu Nanokompositen 5 mit hohem Anteil an Aluminiumoxid an der dem PET-Grundkörper 1 abgewandten Seite des Übergangsbereiches 6 übergehen. Auf diesen Übergangsbereich 6 wird im Folgenden bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ mbar Aluminiumoxid aufgetragen, indem unter Zugabe von Sauerstoff thermisch Aluminium verdampft wird, das infolge des Sauerstoffes oxidiert und als Aluminiumoxid auf der Oberfläche des Übergangsbereiches 6 abgeschieden wird. Dieser Prozess wird bis zu einer Schichtdicke des Aluminiumoxides 4 von 10 µm bis 20 µm fortgesetzt.

Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde ein haftfester Verbund zwischen Polyethylentheraphthalatfolie (PET) 1 und Aluminiumoxid 4 geschaffen, der von einem Nanokomposite 5 aus PET, Aluminium und Aluminiumoxid aufweisenden nanostrukturierten Übergangsbereich 6 gebildet wird.

5

10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

- I Haftfester Verbund eines Substratmaterials, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweist, mit einem anderen Material,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass zwischen den verbundenen Materialien (1, 4) ein nanostrukturierter Nanokomposite (5) aufweisender Übergangsbereich (6) ausgebildet ist, derart, dass dieser Bereich eine Schichtdicke zwischen 20 nm und 20 µm aufweist und überwiegend aus
10 Nanokompositen (5) gebildet wird, die aus Substratmaterial (1) und dem anderen Material (4) bestehen und sich das Verhältnis von Substratmaterial (1) zu dem anderen Material (4) quer zum Übergangsbereich von überwiegend Substratmaterial in unmittelbarer Nähe des Substratmaterials (1) zu überwiegend dem anderen Material in unmittelbarer Nähe des anderen Materials (4) verschiebt, so dass Substratmaterial (1)
15 nanostrukturiert in das andere Material (4) übergeht.
2. Haftfester Verbund nach Anspruch I,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Übergangsbereich (6) Metallanteile und/oder Metallverbindungen, insbeson-
20 dere Metallpolymere enthaltende Nanokomposite (5) aufweist.
3. Haftfester Verbund nach Anspruch I oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Übergangsbereich (6) diamantähnliche Komponenten, wie α -C:H enthalten-
25 de Nanokomposite (5), aufweist.
4. Haftfester Verbund nach Anspruch I, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Übergangsbereich (6) Fluorpolymere enthaltende Nanokomposite (5)
30 aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung eines haftfesten Verbundes eines Substratmaterials, dessen Oberfläche und der oberflächennahe Festkörperbereich Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweist, mit einem anderen Material, dadurch gekennzeichnet,

- 5 dass zunächst eine Nanozerklüftung des Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisenden oberflächennahen Festkörperbereiches des Substratmaterials (1) erfolgt, die nanozerklüftete Oberfläche (2) durch Ionen- und/oder Ionenstrahl- und/oder Plasma- und/oder Elektronenstrahl- und/oder Laserstrahlverfahren aktiviert wird und unmittelbar danach, innerhalb des Zeitraumes des energetischen, d.h. physikalischen und/oder chemischen, Anregungszustandes der Polymermoleküle oder alternierend oder parallel zur Aktivierung der partikelweise Auftrag des anderen Materials durch PVD- und/oder CVD-Verfahren und/oder Kathodenzerstäubung erfolgt, bis ein vollständiger Überzug der Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisender Oberfläche des Substrat-
- 10 materiales (1) mit dem anderen Material erreicht ist.
- 15

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

- 20 dass die Nanozerklüftung (2) des Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisenden oberflächennahen Festkörperbereiches des Substrat-
- materiales (1) bereits in einem unabhängigem Vorbehandlungsverfahren durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,

- 25 dadurch gekennzeichnet,

dass der partikelweise Auftrag des anderen Materials durch PVD- und/oder CVD-Verfahren und/oder Kathodenzerstäubung derart erfolgt, dass ausgehend von einer geringen Auftragsrate (wenige Partikel je Zeiteinheit) zu Beginn des partikelweisen Auftrages diese bis zur Ausbildung des vollständigen Überzuges kontinuierlich oder 30 stufenweise erhöht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7,

dadurch gekennzeichnet,

- 35 dass für den Fall, dass das andere Material (4) kein Metall ist, zu Beginn oder während der ersten Phase des partikelweisen Auftrages des anderen Materials (4) Metallanteile auf die aktivierte, nanozerklüftete Polymerverbindungen mit geringer aktiver Oberflächenenergie aufweisende Oberfläche (2) des Substratmaterials (1) aufgetragen werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüch 5 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Aktivierung des nanozerklüfteten, Polymerverbindungen mit geringer aktiver
Oberflächenenergie aufweisenden oberflächennahen Festkörperbereiches des
5 Substratmaterials (1) und der partikelweise Auftrag des anderen Materials im Vakuum,
vorzugsweise in einem Druckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, erfolgen.

10

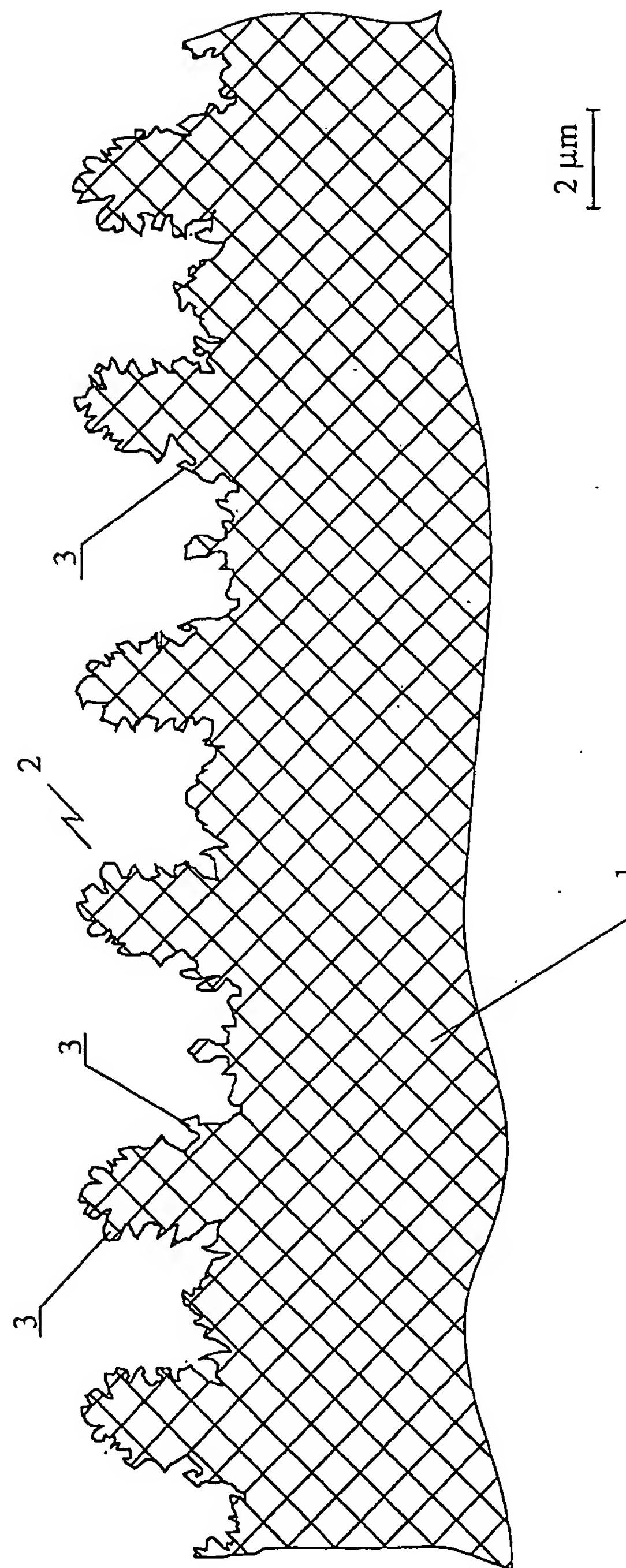
15

20

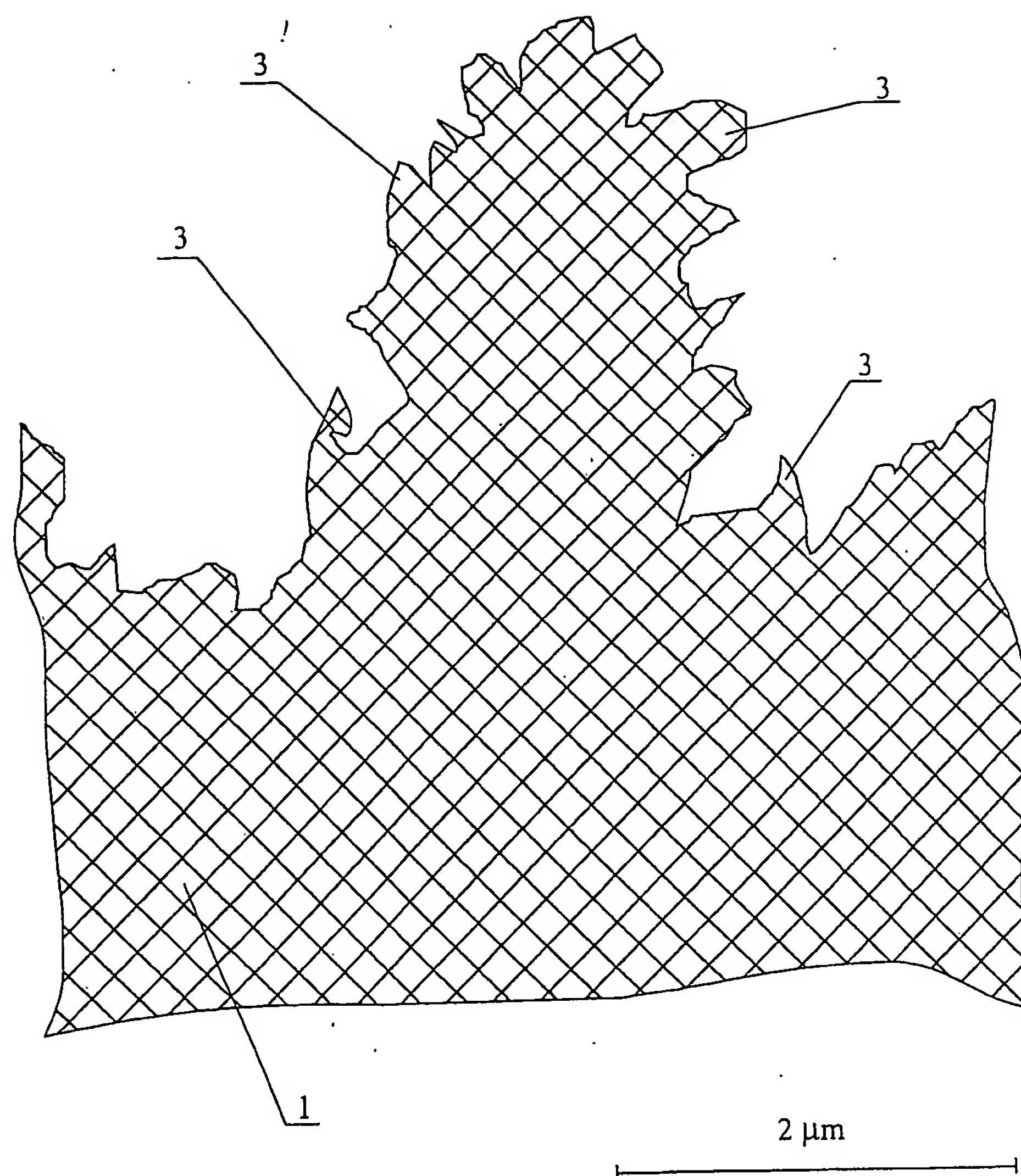
25

30

35



Figur 1



Figur 2

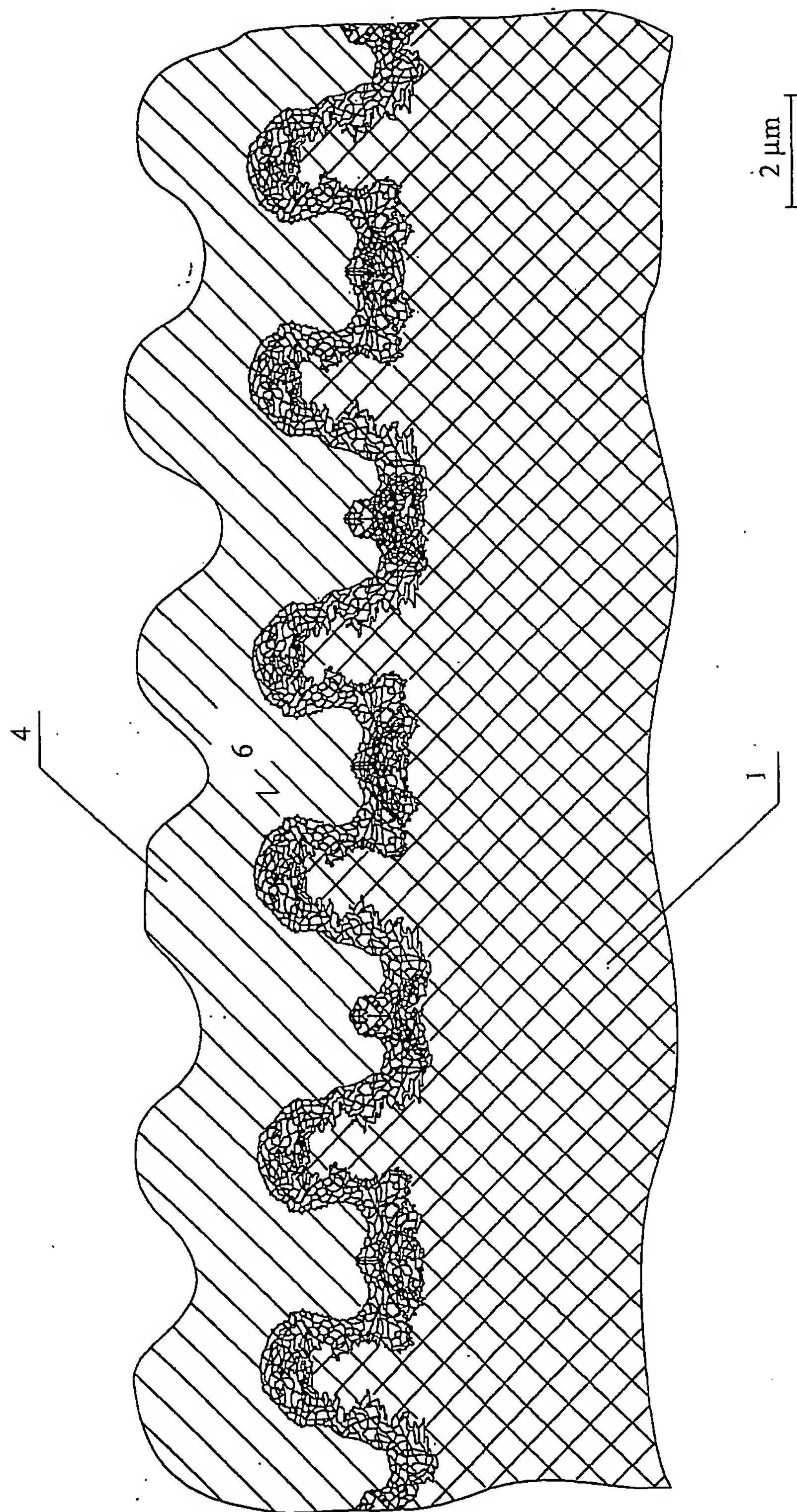


Figure 3



Figur 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B15/08 B32B5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199122 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1991-161215 XP002332108 & JP 03 097861 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 23 April 1991 (1991-04-23) abstract</p> <p>-----</p> <p>US 4 199 650 A (MIRTICH, MICHAEL J ET AL) 22 April 1980 (1980-04-22) column 2, line 24 - column 5, line 10; table</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1-3, 5, 7, 9
X		1-7, 9

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2005

Date of mailing of the international search report

21/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hutton, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000422

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 502 633 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 September 1992 (1992-09-09) page 3, line 17 – page 7, line 42; examples examples 13-22	1-9
X	KUPFER H ET AL: "Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 166-167, May 2000 (2000-05), pages 722-731, XP004204165 ISSN: 0168-583X abstract page 723, right-hand column, line 10 – page 724, left-hand column, last line ; figures; table 1 page 724, right-hand column, paragraph 3.1	1,5
X	RATCHEV B A ET AL: "Ion beam modification of metal-polymer interfaces for improved adhesion" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 106, no. 1, December 1995 (1995-12), pages 68-73, XP004001787 ISSN: 0168-583X the whole document	1,5
X	ANONYMOUS: "Improved metal/polymer adhesion durability by ion beam modification" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, WESTBOURNE, GB, vol. 339, no. 42, July 1992 (1992-07), XP007117903 ISSN: 0374-4353 the whole document	1-3,5-7
X	CHIN-AN CHANG , J. E. E. BAGLIN , A. G. SCHROTT , K. C. LIN: "Enhanced Cu-Teflon adhesion by presputtering prior to the Cu deposition" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 51, no. 2, 13 July 1987 (1987-07-13), pages 103-105, XP002332106 page 103, left-hand column, line F – page 105, right-hand column, last line ; figures	1-7,9
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE2005/000422

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BAGLIN J E E: "INTERFACE TAILORING FOR ADHESION USING ION BEAMS" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. B39, no. 1 - 4 INDEX, 2 March 1989 (1989-03-02), pages 764-768, XP000111163 ISSN: 0168-583X abstract; figures figures the whole document -----	1-7,9
X	PERRY C C ET AL: "Reactivity of Cu with poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinyl chloride): Effect of pre- and post-metallization modification on the metal/polymer interface" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, vol. 20, no. 5, September 2002 (2002-09), pages 1690-1698, XP012006183 ISSN: 0734-2101 page 1693, left-hand column, paragraph 2 - page 1694, left-hand column, paragraph 1; figures * B. Reactivity of Copper on PTFE *	1-7,9
X	BERTRAND P ET AL: "Polymer metallization: Low energy ion beam surface modification to improve adhesion" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 131, no. 1-4, August 1997 (1997-08), pages 71-78, XP004100503 ISSN: 0168-583X the whole document -----	1-7,9
A	N.CAPPS, L.LOU,M.AMANN: "Application Note: Ion Source Applications: Polymer Surface Modification" 'Online! 2000, XP002332107 Retrieved from the Internet: URL: http://www.advanced-energy.com/upload/app_4a_3.pdf > 'retrieved on 2005-06-15! Advanced Energy Industries, Inc. the whole document -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2005/000422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 3097861	A 23-04-1991	NONE			
US 4199650	A 22-04-1980	NONE			
EP 0502633	A 09-09-1992	US 5389195 A	14-02-1995	DE 69209706 D1	15-05-1996
		DE 69209706 T2	28-11-1996	EP 0502633 A2	09-09-1992
		ES 2085562 T3	01-06-1996	JP 4359932 A	14-12-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000422

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 B32B15/08 B32B5/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199122 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 1991-161215 XP002332108 & JP 03 097861 A (MATSUSHITA ELEC IND CO LTD) 23. April 1991 (1991-04-23) Zusammenfassung -----	1-3, 5, 7, 9
X	US 4 199 650 A (MIRTICH, MICHAEL J ET AL) 22. April 1980 (1980-04-22) Spalte 2, Zeile 24 - Spalte 5, Zeile 10; Tabelle ----- -/-	1-7, 9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

15. Juni 2005

21/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hutton, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000422

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 502 633 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9. September 1992 (1992-09-09) Seite 3, Zeile 17 – Seite 7, Zeile 42; Beispiele Beispiele 13-22	1-9
X	KUPFER H ET AL: "Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 166-167, Mai 2000 (2000-05), Seiten 722-731, XP004204165 ISSN: 0168-583X Zusammenfassung Seite 723, rechte Spalte, Zeile 10 – Seite 724, linke Spalte, letzte Zeile ; Abbildungen; Tabelle 1 Seite 724, rechte Spalte, Absatz 3.1	1,5
X	RATCHEV B A ET AL: "Ion beam modification of metal-polymer interfaces for improved adhesion" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 106, Nr. 1, Dezember 1995 (1995-12), Seiten 68-73, XP004001787 ISSN: 0168-583X das ganze Dokument	1,5
X	ANONYMOUS: "Improved metal/polymer adhesion durability by ion beam modification" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, WESBOURNE, GB, Bd. 339, Nr. 42, Juli 1992 (1992-07), XP007117903 ISSN: 0374-4353 das ganze Dokument	1-3,5-7
X	CHIN-AN CHANG , J. E. E. BAGLIN , A. G. SCHROTT , K. C. LIN: "Enhanced Cu-Teflon adhesion by presputtering prior to the Cu deposition" APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 51, Nr. 2, 13. Juli 1987 (1987-07-13), Seiten 103-105, XP002332106 Seite 103, linke Spalte, Zeile F – Seite 105, rechte Spalte, letzte Zeile ; Abbildungen	1-7,9
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000422

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	BAGLIN J E E: "INTERFACE TAILORING FOR ADHESION USING ION BEAMS" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. B39, Nr. 1 - 4 INDEX, 2. März 1989 (1989-03-02), Seiten 764-768, XP000111163 ISSN: 0168-583X Zusammenfassung; Abbildungen Abbildungen das ganze Dokument -----	1-7,9
X	PERRY C C ET AL: "Reactivity of Cu with poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinyl chloride): Effect of pre- and post-metallization modification on the metal/polymer interface" JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY A. VACUUM, SURFACES AND FILMS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, Bd. 20, Nr. 5, September 2002 (2002-09), Seiten 1690-1698, XP012006183 ISSN: 0734-2101 Seite 1693, linke Spalte, Absatz 2 – Seite 1694, linke Spalte, Absatz 1; Abbildungen * B. Reactivity of Copper on PTFE *	1-7,9
X	BERTRAND P ET AL: "Polymer metallization: Low energy ion beam surface modification to improve adhesion" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 131, Nr. 1-4, August 1997 (1997-08), Seiten 71-78, XP004100503 ISSN: 0168-583X das ganze Dokument -----	1-7,9
A	N.CAPPS, L.LOU,M.AMANN: "Application Note: Ion Source Applications: Polymer Surface Modification" 'Online! 2000, XP002332107 Gefunden im Internet: URL: http://www.advanced-energy.com/upload/app_4a_3.pdf > 'gefunden am 2005-06-15! Advanced Energy Industries, Inc. das ganze Dokument -----	1-9

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2005/000422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 3097861	A	23-04-1991	KEINE		
US 4199650	A	22-04-1980	KEINE		
EP 0502633	A	09-09-1992	US 5389195 A DE 69209706 D1 DE 69209706 T2 EP 0502633 A2 ES 2085562 T3 JP 4359932 A	14-02-1995 15-05-1996 28-11-1996 09-09-1992 01-06-1996 14-12-1992	